Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich
Abteilung für Kronen- und Brückenprothetik
Leiter: Professor Dr. med. dent. E. Dolder
und
dem Zahnärztlichen Institut der Universität Tübingen
Direktor: Professor Dr. med. Dr. med. dent. E. Fröhlich

Korrosionsverhalten verschiedener Silberamalgame

Vergleichende Prüfung im Mundhöhlenautomaten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Heiner H. Bindschädler
aus Regensdorf/Schweiz

Zürich und Tübingen 1964

7737

Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich
Abteilung für Kronen- und Brückenprothetik
Leiter: Professor Dr. med. dent. E. Dolder
und
dem Zahnärztlichen Institut der Universität Tübingen
Direktor: Professor Dr. med. Dr. med. dent. E. Fröhlich

Korrosionsverhalten verschiedener Silberamalgame

Vergleichende Prüfung im Mundhöhlenautomaten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnheilkunde
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Heiner H. Bindschädler
aus Regensdorf/Schweiz

Zürich und Tübingen 1964

U. Univ. Bibliothek Leipzig

Dekan: Professor Dr. med. Dr. med. dent. Eugen FRÖHLICH

Berichterstatter: Professor Dr. med. Dr. med. dent. Eugen FRÖHLICH

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

MEINER LIEBEN FRAU
LOLO

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Physikalisch - chemische Grundlagen	2
3.	Methodik des Mundhöhlenautomaten	5
	a) Beschreibung der Apparatur	6
	b) Die Zusatzaggregate	8
	c) Die Korrosionsflüssigkeiten	9
	d) Herstellung der Versuchskörper	10
	e) Bestimmung des Korrosionsgrades	11
4.	Eigene Untersuchungen	
	a) Problemstellung	12
	b) Vorversuche	12
	c) Prüfung der verschiedenen Silber-amalgame im MHA	17
5.	Diskussion	20
6.	Zusammenfassung	22
7.	Literaturverzeichnis	26
8.	Tafeln und Abbildungen	29

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0084

1. EINLEITUNG

Der erhöhte Kariesanfall der heutigen Bevölkerung und der zunehmende Mangel an ausgebildeten Zahnärzten zwingen uns, zu rationalisierten Behandlungsmethoden zu greifen und Füllungsmaterialien zu verwenden, die eine Gewähr für eine möglichst dauerhafte Versorgung bieten.

Da das harte Zahngewebe keine Regenerationsfähigkeit besitzt, die Transplantation von Zahnsubstanz zur Deckung der durch Karies oder Abrasion entstandenen Defekte nicht anwendbar ist, besteht nur die Möglichkeit der "restitutio ad similem" durch körperfremde Füllstoffe.

Die Verwendung und Inkorporation körperfremder Materialien zur Reparation von Schäden der harten Zahnsubstanz stellt bestimmte Forderungen an Fabrikat und Verarbeitungstechnik, nämlich: Gute physikalische, chemische, biologische und kosmetische Eigenschaften.

Diese Anforderungen, und die bis anhin von keinem Füllungsmittel erreichte optimale Mundbeständigkeit lassen uns sowohl nach neuen Ersatzstoffen suchen, als auch nach Möglichkeiten, die bekannten durch Verbesserung der Verarbeitung widerstandsfähiger zu gestalten.

Das Silberamalgam ist bis heute das verbreitetste Füllmaterial (3/4 aller Füllungen). Dank der Möglichkeit, es in plastischem Zustand in die Kavität zu bringen, hat es den grossen Vorteil der schnellen und unkomplizierten Applizierbarkeit. Dem gegenüber stehen die Nachteile, wie Farbe, Sprödigkeit, Flow, Wärmeleitfähigkeit usw. Amalgamfüllungen die bei einer ersten Kontrolle keine sichtbaren Mängel zeigten, weisen nach längerer Liegedauer unter Umständen Spalten zwischen Füllung und Kavitätenrand (SPRETER v. KREUDENSTEIN 1958), verfärbte Oberfläche (tarnish) und ausgefranste, korrodierte Randzonen auf (C.H. FISCHER, L. MERTENSMEIER, K. MORDASS 1960), (E.W. SKINNER and R.W. PHILLIPS 1960).

Neben den erwähnten materialtypischen Eigenschaften der zahnärztlichen Materialien, wie mechanische, thermische, chemische und biologische Widerstandsfähigkeit, haben wir auch die Wechselwirkung zwischen dem auf lange Dauer in den Mund gebrachten Stoff und den lebenden Körpergeweben zu beachten. Werkstoffe sind immer Fremdkörper, auch wenn sie vom Organismus scheinbar reaktionslos ertragen werden.

HILL (1855) war vermutlich der erste, der auf elektrolytische Vorgänge, ausgehend von Metallfüllungen in der Mundhöhle hinwies.

E.C. CHASE (1872) veröffentlichte im Missouri Dental Journal einen Artikel über elektrische Erscheinungen im Zusammenhang mit Amalgamfüllungen, in welchem gesagt wird, dass durch die Anwendung des Amalgams zur Füllung von Zahnkavitäten ohne

Unterschied Volta'sche Elemente im Mund konstruiert würden, die bei der elektrolytischen Reaktion zur Korrosion der Füllungsränder führten.

1889 beschrieb AD. WITZEL Verfärbungen und Korrosionserscheinungen zwischen Amalgam- und Goldarbeiten, wie Metallgeschmack, Zungenbrennen, Jucken bei Kieferschluss und dem damit erfolgten Kontakt zwischen verschiedenen Metallfüllungen. Seit diesen Veröffentlichungen erschienen viele Mitteilungen und Erklärungsversuche über die elektrochemischen Ursachen des Korrosionsverhaltens der metallischen Füllungsmaterialien (P. FELBER, 1938).

Das grösste Hindernis bei der Untersuchung von Korrosionseinflüssen von Silberamalgamen sind die sehr langen Beobachtungszeiten und die Schwierigkeit, korrosionsbedingte Gewichtsdifferenzen zu bestimmen, wenn die Füllungen bei Patienten angewandt wurden.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, Prüfungsbedingungen über das Korrosionsverhalten zu erproben, die den natürlichen Verhältnissen besser entsprechen als rein physikalische Laborversuche.

2. PHYSIKALISCH - CHEMISCHE GRUNDLAGEN DER KORROSION

Nach BICKEL (1953) versteht man unter Korrosion die Veränderung der Werkstoffe von der Oberfläche aus, die durch einen unbeabsichtigten chemischen oder elektrochemischen Angriff hervorgerufen wird. Das Verfahren zur Prüfung des Korrosionsverhaltens besteht darin, die Gewichtsveränderungen zu bestimmen, die ein Probekörper in einer bestimmten Lösung erleidet.
Bei gleichmässigem Angriff ist die Gewichtsveränderung, bezogen auf die Oberfläche - ausgedrückt in mg/cm^2 - ein anschauliches Mass für die Korrosionsgrösse.

Nach der Erscheinungsform werden unterschieden:

A. Gleichmässig fortschreitende Korrosion.

Die gesamte Oberfläche wird gleichmässig aufgelöst, da die Korrosionsprodukte vom korrodierenden Mittel weggeschafft werden (gelöst oder mechanisch entfernt). Diese Art zeigt von vornherein die offenkundige Nichtverwendbarkeit des Werkstoffes.

B. Gleichmässige Korrosion, die aber nach und nach zum Stillstand kommt.

Die Korrosionsprodukte bilden eine festanhaftende, porenfreie Deckschicht, die gegen das korrodierende Mittel chemisch inaktiv ist. Das ursprüngliche Material ist durch Passivierung korrosionsfest geworden (Patinabildung bei Kupfer, Oxydschicht auf Aluminium).

WAGNER (1962) stellte in Laborversuchen mit "künstlichem" Speichel (Milchsäure-Na Cl-Lösung) fest, dass der Gewichtsverlust der Prüfkörper im zeitlichen Verlauf Abklingkurven

entspricht. Bei zunehmender Korrosionsdauer vermindert sich die Korrosionsgeschwindigkeit und damit die Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit.
In Korrosionslösungen, die um den Neutralpunkt herum lagen, nahmen die Prüfkörper anfänglich an Gewicht zu, um dann, je nach Silbergehalt, bei längerer Einwirkung der korrodierenden Substanz an Gewicht zu verlieren. Die Gewichtszunahme, resp. die Verzögerung im Korrosionsablauf, werden mit dem Aufbau einer Deckschicht erklärt, die sich vor allem beim elektrochemischen Korrosionsangriff auswirkt, indem sich durch die Ausbildung der Deckschicht die Potentialdifferenz des Amalgams merklich verkleinert (SEITZ 1960).

C. Punktförmiger Angriff (Lochfrass).

Dieses Korrosionsverhalten darf als das gefährlichste bezeichnet werden, da es zum grossen Teil unsichtbar verläuft. Durch die Korrosion wird die Oberfläche angerauht, wobei neben der Oberflächenvergrösserung eine Festigkeitsverminderung durch Kerbwirkung auftritt. Die Kerbform vertieft sich durch fortschreitende Korrosion. An den Schwachpunkten bilden sich Haarrisse, die das Vordringen des Korrosions-Agens weiterhin ermöglichen. Diese Angriffsart und die folgenden dürften, unter Berücksichtigung der Eigenartigkeit des Amalgams in metallographischer Hinsicht, gemeinsam erläutert werden.

D. Interkristalline Korrosion

Die Auflösung erfolgt entlang der Kristallgrenzen, respektive Gefügeanteile. Dadurch wird der Zusammenhalt zwischen den Kristallen gelockert, ohne dass vorerst äusserlich eine Schädigung zu entdecken wäre.

E. Selektive Korrosion

In der betreffenden Legierung wird vom Korrosionsmittel nur ein Gefügeanteil angegriffen oder bei Auflösung eines Mischkristalles eine Komponente wieder als reines Metall abgeschieden. Die Korrosionsformen C, D und E sind auf die Bildung von Lokalelementen zurückzuführen. Amalgam ist eine Legierung aus zwei oder mehr Metallen, wovon eines Quecksilber ist.

Die chemische Zusammensetzung (FDI - Spezifikation 1957) von Amalgam

- Silber	min.	65%	
- Zinn	max.	29%	
- Kupfer	max.	6%	
- Zink	max.	2%	
- Quecksilber	max.	3%	(Präamalgation)

Im folgenden wird vernachlässigt, dass das Silberamalgam auch Kupfer- und Zinkanteile aufweist.
Die Silberzinnfeilung (Alloy) besteht aus zwei Phasen:
Ag_3Sn - und Sn - Phase.

Durch das Amalgamieren entstehen zwei neue quecksilberhaltige Phasèn: $Ag_3 Hg_4$ und Sn_7Hg. In der erhärteten Legierung finden wir schliesslich die Anteile $Ag_3 Sn$, $Ag_3 Hg_4$ und den Mischkristall Sn_7Hg.

Durch diesen heterogenen Gefügeaufbau ist die Polarität festgelegt. Die Lokalelementtildung ermöglicht sowohl eine interkristalline, als auch eine selektive Korrosion. Der Zinn-Quecksilber - Mischkristall ist nach neueren Untersuchungen von A. KAISER (1954), K. STEGEMANN (1960) und N. SEITZ (1960) die unedelste Komponente (Anode).

Das durch den Korrosionsangriff frei werdende Zinn kann sich im Korrosionsmittel lösen, oder es kann sich mit einer oxydischen passivierenden Deckschicht überziehen und durch die Potentialveredlung den Reaktionswiderstand so erhöhen, dass der Angriff zum Stehen kommt.

WAGNER (1961) erläutert das unterschiedliche Verhalten der Amalgame bei verschiedenen Korrosionsflüssigkeiten: (zit.)

- Nichtoxydierende Säuren lösen Zinn in der Regel nicht. Der Angriff erfolgt nur entsprechend dem Zutritt von Sauerstoff.

- Neutrale Lösungen ermöglichen die Ausbildung einer schützenden Oxydschicht.

- Stoffe, die diese auflösen (Na OH) oder durchdringen (Na Cl) ermöglichen das Fortschreiten der Korrosion.

Die Ausbildung galvanischer Elemente ist nun nicht nur auf das Vorhandensein von Amalgam-Arbeiten in der Mundhöhle beschränkt. Elektrochemische Reaktionen treten immer dann auf, wenn zwei Metalle verschiedener Lösungstension in Anwesenheit eines Elektrolyten in Berührung kommen. Es kommt zur Bildung eines galvanischen Elementes mit Ionenwanderung und Stromkreis, wobei das unedlere anodisch in Lösung geht, das edlere als Kathode geschützt ist.

In homogenen Gefügen reicht auch der Unterschied des chemischen Potentials, der durch Reckspannung oder lokale Temperaturunterschiede entsteht, zur Ausbildung von Lokalelementen, und damit der elektrochemischen Korrosion (SCHOONOVER und SOUDER 1941). Im Einzelfall ist es schwierig, eine genaue Abgrenzung zwischen chemischer und elektrochemischer Korrosion zu finden, jede chemische ist praktisch durch die Lokalelementbildung von der elektrochemischen Korrosion überlagert. Ebenso schwer dürfte es fallen, eine Erklärung zu finden, über welche Zwischenstufen die Zerstörung verläuft.

Aus Einzelversuchen steht nur fest, dass die chemische Korrosion die elektrochemische unterstützt, da z.B. einzelne Oxydstufen edler sind als andere. In der Mundhöhle tritt eine Katalytwirkung von Spuren dissoz. $H_2 CO_3$, d.h. der CO_3^{--} -Ionen auf.
(Ein Ueberschuss an Ca^{++} - Ionen hingegen sättigt die CO_3^{--} - Ionen ab und hindert dadurch die Katalytwirkung).

Ein bewegtes Korrosionsmilieu verstärkt die Korrosion durch den Abtransport der Korrosionsprodukte und zum Teil durch Zerstörung der sich aufbauenden Polarisationsschichten.

Die Spannungsreihe der Metalle gibt für das Verhalten der Metalle bei der Lokalelementbildung gewisse Anhaltspunkte. Sie zeigt die Potentiale der Elemente gegen einfach molare Lösungen ihrer Salze (Normalpotentiale), gemessen gegen die Normal - Wasserstoff - Elektrode (TH. REBER 1950).

			Volt
Zn	Zn^{++}	+ $2e^-$	-0,76
Cr	Cr^{++}	+ $2e^-$	-0,51
Fe	Fe^{++}	+ $2e^-$	-0,44
Co	Co^{++}	+ $2e^-$	-0,29
Sn	Sn^{++}	+ $2e^-$	-0,10
H	$2H^+$	+ $2e^-$	0,00
Cu	Cu^{++}	+ $2e^-$	+0,35
Ag	Ag^+	+ $1e^-$	+0,81
Hg	Hg^{++}	+ $2e^-$	+0,86
Au	Au^{+++}	+ $3e^-$	+1,5
Pt	Pt^{+++}	+ $3e^-$	+1,8

Die Grösse der negativen Potentialdifferenz ist ein Mass für das Ionisierungs - Bestreben der unedlen Metalle (A. EUCKEN 1922).

Das Silberamalgam ist eine Legierung, deren einzelne Komponenten in der Spannungsreihe weit auseinander liegen.

Sn - 0,10 V Ag + 0,90 V
0,90 - (-0,10) = 1,00 Volt

Die Grössenordnung der galvanischen Ströme ist ausserordentlich verschieden, sie schwankt zwischen 30 mV und 1 Volt.
Nach H. GRASSER (1958) kann jede Füllung im Zahn mit zwei Elektrolyten in Verbindung stehen:
Oberflächlich mit dem Speichelfilm und basiswärts mit der Gewebsflüssigkeit (bone fluid) an der Dentinanschnittfläche (SCHRIEVER, WILLIAM u. DIAMOND 1952).

Es besteht also theoretisch auch die Möglichkeit einer Elementbildung durch die verschiedene Ionenkonzentration der Elektrolyte Speichel und Dentinliquor, wobei allerdings festzuhalten ist, dass normalerweise eine isolierende Zementunterlage gelegt wird, und dass der elektrische Widerstand des Dentins zwischen Pulpa und Füllung sehr gross ist. (NELSON, WOLCOTT und PAFFENBARGER 1952).

3. METHODIK DES MUNDHOEHLENAUTOMATEN (MHA)

Der von Prof. Mühlemann am Zürcher Institut entwickelte Mundhöhlenautomat wurde von O. WILLI (1960) erstmals beschrieben und von HOCHSTRASSER u. GLUR bei ihren Untersuchungen verwendet.

Eine exakte Nachahmung des Mundmilieus und der intermittierend mechanischen Beanspruchung der Füllungsmaterialien entspricht

nicht den Absichten des MHA. Die Grundidee, welche zur Konstruktion dieser Apparatur führte war, eine Prüfmöglichkeit zu finden die es erlaubt, Prüfkörper in bestimmter Reihenfolge verschiedenen korrodierenden Einflüssen auszusetzen. Wir erwarten in einer möglichst kurzen Experimentalzeit eine Aussage über das mögliche Verhalten eines Füllungsmaterials in der Mundhöhle.

Der Speichel mit seinen Bakterien und Enzymen wird durch analog wirkende Reagentien ersetzt. Auch werden die physiologischen Bedingungen in dem Sinne geändert, dass pH - Werte und Konzentrationen der Lösungen bedeutend erhöht werden. Daneben werden zum Teil Substrate verwendet, die im Speichel nicht vorkommen, doch wesentliche Bestandteile von Nahrungsmitteln, respektive deren Abbauprodukte, bilden.

Nach KNAPPWOST (1950) darf die fehlende Wirkung der Bakterien und Enzyme im in - vitro Versuch durch gegebenenfalls unphysiologische Lösungen ersetzt werden.

a) Beschreibung der Apparatur (WILLI, GLUR und HOCHSTRASSER)

Wie aus der Abbildung 1 hervorgeht, besteht der MHA aus einer horizontal liegenden Objektträgerscheibe -A- und einem runden Tisch -O-, unter dem sich Antriebs- und Steueraggregate befinden. Das Kompressor-Kälteaggregat -J- wird für die Prüfung des Korrosionsverhaltens der Amalgame nicht benützt, da sich in Vorversuchen zeigte, dass Temperaturen von zwischen plus 10 Grad und - 30 Grad Celsius keinen messbaren Einfluss auf den Korrosionswiderstand haben.

An der Objektträgerscheibe können 20 Prüfkörper angebracht werden. Ihnen entsprechen 20 Teststationen auf dem Tisch -O- . Vier sind durch festmontierte Zusatzaggregate besetzt, die restlichen 16 tragen Kunststoffgefässe (50 ccm Inhalt) und dienen zur Aufnahme der verschiedenen korrosiven Lösungen.

Beim Betrieb des MHA senken sich die Objektträger mit den Proben, bis sie in den Bechern eingetaucht sind. Nach einer regulierbaren Tauchzeit werden sie wieder gehoben, wobei durch das Gleiten über die schiefe Ebene -N- gleichzeitig eine Vorschubbewegung im Uhrzeigersinn um einen Platz erreicht wird.

Das Ein- und Ausschalten des MHA erfolgt durch Druckknopf-Schaltung, wobei eine rote Kontrollampe die Tätigkeit des Apparates anzeigt. Zwei elektrische Uhren -F-, die sich selbsttätig aufziehen, steuern die nötigen Schaltvorgänge über mehrere Relais. Die Dauer des Bewegungsunterbruchs nach dem Eintauchen (= unterer Totpunkt -UT-), sowie für ein Verbleiben in der obersten Lage (= oberer Totpunkt -OT-), sind von 0 - 13 Min. einstellbar. Ein Teilstrich der Skala entspricht 15 Sekunden.

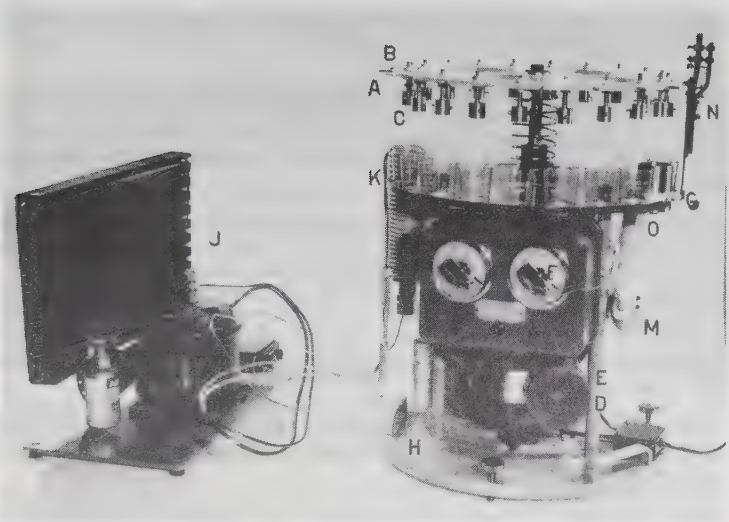


Abbildung 1 : Der Mundhöhlenautomat (MHA)

A Objektträgerscheibe
B Bolzen
C Halter
D Antriebsmotor
E Exzenter
F Elektrische Uhren
G Heisswasserbehälter
H Reguliertransformator
J Kälteaggregat
K Kühlbehälter
L Bürste (nicht sichtbar)
M Warmluft-Gebläse
N Schiefe Ebene
O Tisch

b) Die Zusatzaggregate

Bei -G- befindet sich ein Heisswasserbehälter, der durch einen Reguliertransformator -H- in jeder beliebigen Temperatur bis zum Siedepunkt beheizbar ist. In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperatur auf 37 Grad Celsius eingestellt.

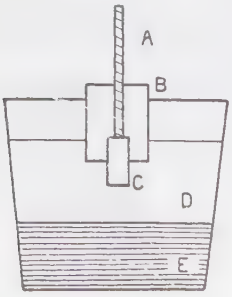
Das Kompressor-Kälteaggregat -J- (Neofren) wurde, wie schon erwähnt, weggelassen und der Kühlmittelbehälter zur Aufnahme von Korrosionsflüssigkeiten benützt.

Durch ein Gebläse -M- wird an einem weiteren Platze, während sich der Prüfkörper am oberen Totpunkt -OT- befindet, ein Luftstrom erzeugt, der durch einen elektrischen Widerstand aufgeheizt wird. Die Warmluft-Temperatur beträgt auf Höhe des Prüfkörpers 50 Grad Celsius.

An einem weiteren Platz ist eine rotierende Bürste -L- montiert, die durch einen Antriebsmotor mit 80 Touren pro Minute rotiert wird. Sie soll die Bildung von Belägen und Deckschichten unterbinden,wie ja in der Mundhöhle die Füllungsoberflächen auch leichten abrasiven Einflüssen (Scheuerwirkung der Zunge, Nahrung, usw.) unterliegen. Die in den Bürstenkörper eingetauchte Amalgamprobe wird in der -UT- allseitig von den Borstenbüscheln (Nylon) umfasst.

Zur Untersuchung des elektrochemischen Einflusses auf das Korrosionsverhalten wurden als Neuerung zusätzlich vier galvanische Stationen eingebaut.

Die sich aus den Voruntersuchungen ergebenden Grundlagen wurden nach Möglichkeit verwendet. Durch Konzentrations- und pH - Aenderungen einer Kochsalzlösung (an Stelle der stabilisierten Speichelflüssigkeit) wurden die Bedingungen so festgelegt, dass sich, beim Eintauchen des Prüfkörpers in den Elektrolyten, zwischen der 24 - Karat Goldfolie und dem Amalgam - Zylinder eine Potentialdifferenz von 500 mV aufbaut.



A Gewindestange
B Plexiglas-Zylinder
C Prüfkörper (Amalgam)
D Elektrolyt (NaCl)
E Goldfolie

Abbildung 2 : Galvanische Station

c) Die Korrosionsflüssigkeiten

Die im MHA verwendeten Korrosionsflüssigkeiten wurden z.T. von GLUR und HOCHSTRASSER übernommen. In Einzelversuchen wurden sowohl Wirksamkeit, als auch günstigste Konzentration in Hinsicht auf die Verschiedenheit der zu prüfenden Materialien erprobt. Die Lösung galt als geeignet, wenn innerhalb 24 Stunden zerstörende Einflüsse auf der Oberfläche der Probe mit dem binokularen Lupenmikroskop bei einer 40-fachen Vergrösserung feststellbar waren.

Konzentration und pH der im MHA verwendeten Korrosionsflüssigkeiten

Saure Lösungen:

Lactatpuffer (Na - Azetat)	0,1 m	pH 4
Citrat-HCl-Puffer (SOERENSEN)	0,1 m	pH 4
Acetat	0,1 m	pH 4

(Die Säuren wurden mit Na OH auf pH 4 eingestellt).

Komplexbildner:

Komplexon III (R)	0,1 m	pH 4

Basische Lösungen:

$N H_4 Cl NH_3$ - Puffer	1:10	pH 10
Na OH	0,1 m	pH 10

Basische Oxydationsmittel:

Na O Cl	10 %	pH 12

Basisches Reduktionsmittel:

$Na_2 S$	0,5 %	pH 11

Oxydationsmittel:

$H_2 O_2$	10 %	pH 4,5

Reduktionsmittel:

Formalin	0,5 %	pH 4,5

Netzmittel:

Desogen (R)	0,5 %	pH 6

Die Reihenfolge wurde nach dem Vorschlag von WILLI so gewählt, dass stark reagierende Agentien (Säuren und Basen, Oxydations- und Reduktionsmittel) nicht unmittelbar aufeinander folgten. Die korrosiven Lösungen in den Kunststoffbechern wurden alle acht Stunden erneuert. (Vermischung und pH - Veränderung).

d) Herstellung der Versuchskörper

Die Amalgamproben wurden nach der beiliegenden Gebrauchsanweisung hergestellt. Besondere Berücksichtigung fanden folgende Punkte:

- Gewichtsverhältnis zwischen Feilung und Quecksilber.
- Mischzeit bei der maschinellen Trituration bei Verwendung des amerikanischen Amalgamators WIG-L-BUG (Crescent Co., Chicago) . Beim De Trey Alloy war die Kapsel für die Pulvermenge zu klein. Diese Amalgamproben wurden manuell mit Mörser und Pistill gemischt.
- Wie und wann das überschüssige Quecksilber entfernt wurde.
- Stopfmethode (Handstopfen durch die gleiche Person).
  Stopfer: kreisrund, 3mm Durchmesser
  Stopffläche: 7mm²
  Stopfdruck: 4,5kg , 5 mal ausgeführt pro Portion.
  Stopfdauer: ca. 2 Minuten
- Es wurde darauf Wert gelegt, dass keine Feilung länger als vier Monate gelagert war.

Liste der im MHA geprüften Fabrikate

	Produkt	Hersteller	Teilchenform	% AG	Mischver-hältnis	Mechan. Mischzeit
A	STA 68	Guldsmed AB, Stockholm	Nadeln und Körner	68	5:5	15"
B	SOLILA F.G.	Gebr.De Trey, Zürich	Körner und Nadeln	68	5:5	10"
C	NEW TRUE DENTALLOY	SS White Mfg, Philadelphia	Breite Nadeln	70	5:7	10"
D	PREMIX	Cendres&Métaux, Bienne	Grobe u.feine Nadeln	68	5:5	12"
E	NON ZINC	Dr.Walter u. Schmidt, Schwäb.Gmünd	Grobe u.feine Späne	70	5:4,5	20"
F	ARISTA-LOY	Engelhard Ltd.,London	Regelmässige Mikro-Körner	70 (nicht präamalgamiert)	5:8	10"
G	DE TREY ALLOY	Gebr.De Trey, Zürich	Späne	68	5:7	man. 1,5'

Die Metallkavität

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden Matrizen aus Antikorrodal-Stahl verwendet. Da eine füllungsbereite, zentrale Kavität eines Zahnes stets Rauhigkeiten aufweist, war auch unsere Stahlmatrize nicht poliert, um den tatsächlichen Mundverhältnissen etwas näher zu kommen (NAEF 1962).

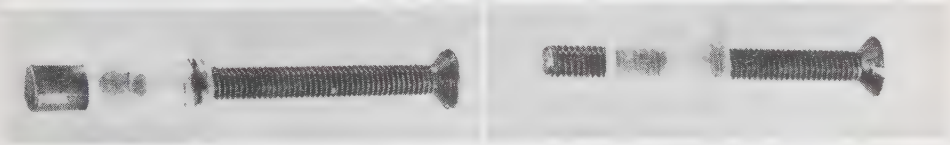
Die Metallkavität entsprach den Massen der F.D.I.-Spezifikation: zylindrische Hohlform von 8mm Höhe und 4mm Durchmesser.

Die gestopften Amalgamproben wurden nach 15 Minuten in ein Glasgefäss mit destilliertem Wasser von 37 Grad Celsius gelegt und im Brutschrank (T = 37 Grad Celsius) aufbewahrt.

e) Die Bestimmung des Korrosionsgrades

Die für Silikat- und Kunststoff-Füllungen verwendete Bestimmungsart mit dem Lichtschnittmikroskop, das vermittels eines schmalen Lichtstrahles an jeder beliebigen Stelle des Testkörpers ein genaues Oberflächenprofil entwirft, zeigte sich für Amalgamprüfungen ungeeignet. Die Methode mit der Oberflächenphotographie, wie sie J. RUBINSTEIN (1963), C.H. FISCHER, L. MERTENSMEIER und K. MORDASS (1960) zum Nachweis der Korrosion heranzogen, lieferte nur qualitative Resultate. Für die quantitative Bestimmung des Korrosionsverhaltens im MHA mussten die von GLUR (1962) und der Institutswerkstatt entwickelten Metallkavitäten durch Plexiglasfassungen ersetzt werden.

Die Potentialdifferenz der Stahlkavität und der Silberamalgamprobe hätte die Resultate im messbarem Bereich verfälscht.



a) Amalgamprobe bis zur Hälfte eingefügt b) Amalgamprobe hinausgestossen

Abbildung 3 : Plexiglashalter für die Amalgamproben

Die Halter tragen einseitig ein Gewinde, mittels dem sie an der Gewindestange des Objektträgers befestigt werden. An der gegenüberliegenden Seite wurde eine Kavität gebohrt, welche eine lichte Weite von 4mm und eine ebensolche Tiefe hat. Die Amalgamzylinder wurden in diese Kavität gestossen, doch zeigte sich, dass der erhoffte Halt durch Reibung zur Fixation nicht genügte. Die unter Pressdruck rotierende Bürste lockerte sie nach wenigen Umgängen der Objektträgerscheibe, so dass sie aus den Haltern rutschten. Die Prüfkörper wurden in der Folge an ihrer halterwärts gelegenen Deckfläche mit einem Cementit (R) - Tropfen in der Hülse fixiert. Das Lösen der Zylinder zur Gewichtsbestimmung am Schluss der Versuche wurde durch das durchgehende Gewinde erleichtert.

Die Korrosionsgrösse ergab sich aus der Differenz zwischen Anfangs- und Schlussgewicht (mg), bezogen auf die Oberfläche des halben Zylinders (cm^2).

Um die kürzeste und dennoch geeignetste Versuchsdauer für die Korrodierung von Silberamalgam zu finden, wurde zuerst ein vier Tage dauernder Versuch angesetzt, wobei nach 24, 48, 72 und 96 Stunden Zwischenmessungen vorgenommen wurden. Die für Silikatprüfungen im MHA auf 24 Stunden festgelegte Zeit erwies sich bei der Prüfung der Silberamalgame als zu kurz. Eine Versuchsdauer von 72 Stunden (mit Zwischenmessungen nach je 24 Stunden) zeigte sich sowohl in Hinsicht der Grössenordnung der korrosiven Beanspruchung, als auch für die Reproduzierbarkeit der Methode am Günstigsten.

4. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

a) Problemstellung

In der zahnärztlichen Literatur finden wir verhältnismässig wenig Auskunft über den Korrosionswiderstand der Silberamalgame. Es wurden vor allem mechanische Eigenschaften wie Flow, volumetrisches Verhalten, dynamische Schubfestigkeit und Randschluss untersucht. Nachdem sich der MHA für die Korrosionsresistenzprüfung von Silikat- und Kunststoff-Füllungen eignete, war es naheliegend, die Versuche auch auf das Silberamalgam auszudehnen.

Für Korrosionsversuche stellten sich folgende Probleme:

- Korrosionsverhalten der Silberamalgame im MHA (allgemein).
- Einfluss von zusätzlichen elektrochemischen Bädern auf die Korrosionsgrösse.
- In welchem Mass lässt sich der Reaktionswiderstand durch Politur der Amalgam-Oberfläche erhöhen?
- Wie weit wird der Widerstand der Füllung herabgesetzt, wenn das Amalgam in feuchtem Milieu gestopft wird?

b) Vorversuche

Versuch 1:

Einzelversuche im MHA ergaben bei Verwendung frisch gestopfter Amalgamprüfkörper eine Gewichtszunahme. Da sich diese in einer Grössenordnung bewegten, die sich nicht mit einer Deckschichtbildung erklären liess, wurde das Verhalten der Testkörper bei langdauernder Aufbewahrung im Brutschrank (Aqua dest. T = 37 Grad Celsius) geprüft.

Alle verwendeten Fabrikate wiesen Gewichtszunahmen auf. Diese erreichten nach vier Wochen jedoch so kleine Zunahmewerte, dass bei einer durchschnittlichen Versuchsdauer im MHA von 72 Stunden keine Beeinflussung der Resultate durch weitere Wasser-Absorption zu befürchten war.

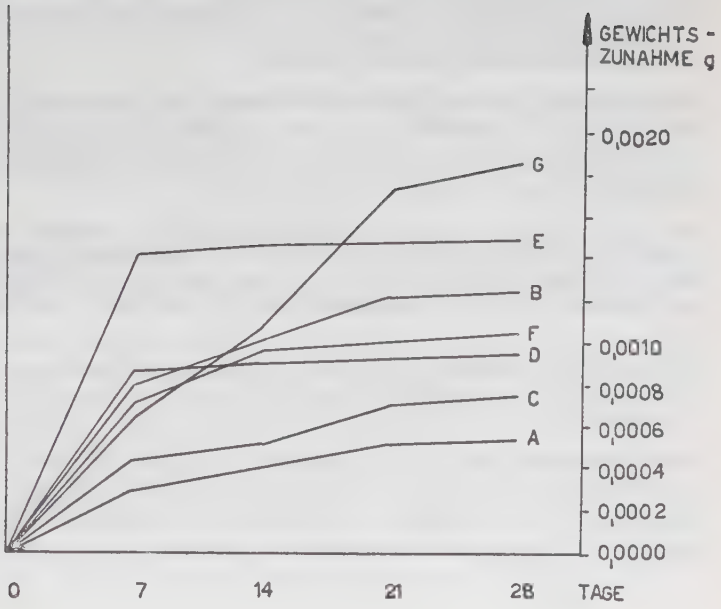


Fig. I : Wasserabsorption von Amalgamprüfkörpern
Durchmesser 4 mm, Zylinderhöhe 8 mm.
Aufbewahrung in Aqua dest. im Heizschrank (T = 37° C).

Die Prüfkörper wurden vor dem Wägen durch Rollen auf Löschpapier vom oberflächlich anhaftenden Wasser befreit.

(Der Versuch dient nur zur Bestimmung der Dauer der Wasseraufnahme.)

Versuch 2:

Zweck: Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Gussgoldplättchen (Neocast 3, Cendres et Métaux SA, Bienne) und Amalgamprüfkörper (Solila fine grain, Gebr. De Trey, Zürich) für den Aufbau galvanischer Bäder im MHA.

Die Dermatologische Poliklinik überweist gelegentlich Patienten mit zum Teil lokalisierten Gingivitiden, Leukoplakie- oder Lichen-ruber-planus -ähnlichen Erscheinungsformen an der Mundschleimhaut zur Abklärung eines eventuellen Zusammenhanges mit zahnärztlichen Restaurationsarbeiten.

In solchen Fällen stellten wir häufig eine erhöhte Potentialdifferenz zwischen einzelnen Gold- , resp. Amalgamfüllungen fest (RATEITSCHAK). Zur Ergänzung wurden weitere Messungen bei Patienten an der prothetischen Abteilung vorgenommen.

Insbesondere wurde auch der von GRASSER (1958) gefundene Spannungsabfall während der Erhärtungsphase nachgemessen, um den Zeitpunkt der konstanten Potentiale festzulegen. Vier Stunden nach dem Stopfprozess erreichten diese konstante Werte.

Messapparatur und Methode wurden von SCHRIEVER und DIAMOND (1952) beschrieben. Die Schwierigkeit, Potentialdifferenzen verschiedenartiger Metallfüllungen in der Mundhöhle zu messen, ist im hohen Widerstand des Gewebes (Schmelz-Dentin, Knochen) und im Auftreten von Polarisationseffekten zu suchen.

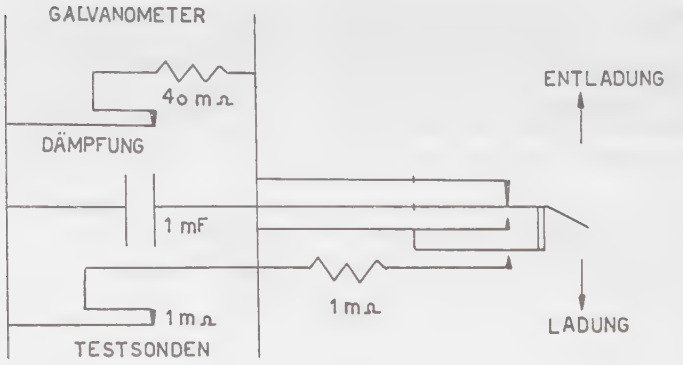


Fig. 2 : Schema des verwendeten ballistischen Galvanometers mit Kondensator und Lichtmarkenanzeiger (Norma 251).

Die Resultate der Potentialdifferenz-Messungen stimmen, nach Eliminierung der Extremwerte, mit den in der Literatur gefundenen weitgehend überein. (SCHRIEVER und DIAMOND 1952, SCHOONOVER und SOUDER 1941).

Die für galvanische Bäder notwendigen Durchschnittswerte sind:

Potentialdifferenz:	Gold (Neocast 3)	- Amalgam	140 - 270 mV
"	: Amalgam	- Amalgam	80 - 180 mV

Versuch 3:

Die elektromotorische Kraft der im MHA eingebauten galvanischen Stationen wurde ähnlich den verwendeten Korrosionsflüssigkeiten erhöht, um in möglichst kurzer Zeit Aussagen über das wahrscheinliche Verhalten des Füllungsmaterials im Munde machen zu können.

Versuche mit natürlichem, stabilisiertem Speichel und künstlichen Speichellösungen zeigten unterschiedliche Resultate. Die Eignung einer Salzlösung als Elektrolyt wird bestimmt durch ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit und durch ihr Verhältnis zu den Metallen. Da keine Mineralsäuren im MHA Verwendung finden sollen, wurde das durch HCl angesäuerte Wasser als Elektrolyt ausgeschaltet.

In einer vom MHA unabhängigen Versuchsanordnung wurde eine Kochsalzlösung als Elektrolyt so eingestellt, dass sich eine Potentialdifferenz von 500 mV aufbaute (Konzentration der Na Cl-Lösung ca. 0,8 %).

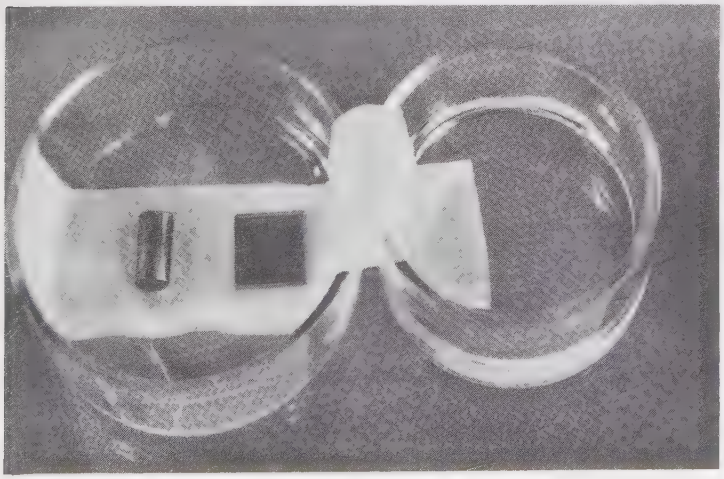


Abbildung 4 : Versuchsanordnung für die in-vitro Potentialdifferenz-Messung.

Als Elektroden wurden gewählt:

I. Gussgoldplättchen Neocast 3
(Dentalgoldlegierung mit Platinmetallzusatz der Firma Cendres et Métaux SA, Bienne).

II. Prüfkörper aus verschiedenen handelsüblichen Silberamalgamen.

Die Elektroden wurden auf Filterpapier, das mit dem Elektrolyt (Na Cl 0,8%) getränkt war, im Abstand von 10mm fixiert.

Die Messungen ergaben folgende Werte:

Elektrode I	Elektrode II		Potentialdifferenz
Neocast 3	Amalgamfabrikat	A	480 mV
"	"	B	490 mV
"	"	C	470 mV
"	"	D	510 mV
"	"	E	480 mV
"	"	F	510 mV
"	"	G	470 mV

c) Prüfung der verschiedenen Silberamalgame im MHA

Die Amalgamproben je einer Versuchsserie wurden zur gleichen Zeit gestopft und bis zu Beginn des Versuchs, mindestens 6 Wochen, im Brutschrank (Aqua dest. T = 37 Grad Celsius) aufbewahrt. Nach der Wägung wurden die Amalgamzylinder in den Plexiglashaltern fixiert und der MHA in Funktion gesetzt, nachdem der obere Totpunkt auf 1 Minute, der untere Totpunkt (Tauchzeit) auf 4 Minuten eingestellt war.

Reihenfolge der Korrosionsflüssigkeiten, resp. Zusatzaggregate:

Na Cl 5% (ursprünglich Kälteaggregat) - Desogen - Bürste - Na O Cl - NH_4-Puffer - Na_2 S - Na OH - Wasser - Luft - Citrat - Acetat - Wasser (37 Grad Celsius) - Komplexon - Wasser - H_2 O_2 - Lactat - Wasser - Formalin - Na Cl 5% - Wasser.

I. Bestimmung der chemischen Korrosion

Bei den Untersuchungen im MHA konnte leider die durch den Legierungscharakter der Silberamalgame bedingten Lokalelementbildungen nicht eliminiert werden. In je drei Serien wurden zwei gleiche Muster unter gleichen Bedingungen geprüft.

Diese Versuchsanordnung entspricht unter natürlichen Bedingungen einer Mundhöhle mit einer einzigen Amalgamfüllung.

Versuchsdaten: Dauer: 72 Stunden
OT : 1 Minute
UT : 4 Minuten
Amalgamproben nicht poliert.

Resultate: Fabrikat	Gewichtsverlust (g)	Korrosionsgrösse (mg/cm^2)
A	0,0026	1,9
B	0,0018	1,4
C	0,002^	1,7
D	0,0025	1,8
E	0,0035	2,6
F	0,0026	1,9
G	0,0036	2,7

Die Korrosionsgrösse (mg/cm^2) ist bei der chemischen Angriffsart abhängig von der Intensität der einwirkenden Oxydationsvorgänge (Sn-Oxyde), Halogene und Schwefelionen (SKINNER und PHILLIPS 1960). Die Deckschichtbildung wurde durch die rotierende Bürste verhindert.

II. Bestimmung der chemischen Korrosion mit zusätzlichen äusseren galvanischen Bädern

Anstelle der mit Wasser gefüllten Becher wurden die im Abschnitt Zusatzaggregate beschriebenen galvanischen Bäder eingebaut.

Versuchsdaten: Dauer: 72 Stunden
OT : 1 Minute
UT : 4 Minuten
Amalgamproben nicht poliert.

Resultate: Fabrikat	Gewichtsverlust (g)	Korrosionsgrösse (mg/cm^2)
A	0,0035	2,6
B	0,0033	2,4
C	0,0024	1,8
D	0,0037	2,7
E	0,0044	3,3
F	0,0032	2,3
G	0,0038	2,8

Der Korrosionswiderstand nimmt durch die Kombination von chemischem, galvanischem Angriff (äussere elektrochemische Korrosion) und Lokalelementbildung (innere elektrochemische Korrosion) eindeutig ab.

Diese Situation entspricht einem Gebiss mit mehreren gleich- oder ungleichartigen Metallfüllungen.

III. Bestimmung des Korrosionsverhaltens von polierten Proben

Versuchsdaten: Dauer: 72 Stunden
OT : 1 Minute
UT : 4 Minuten

Die Amalgamzylinder sind mit Disks, Bimstein und Schlemmkreide poliert worden. Gleiche Versuchsanordnung wie II.

Resultate: Fabrikat	Gewichtsverlust (g)	Korrosionsgrösse (mg/cm^2)
A	0,0022	1,7
B	0,0015	1,1
C	0,0015	1,1
D	0,0030 (?)	2,2
E	0,0024	1,8
F	0,0016	1,2
G	0,0024	1,8

Bei 40-facher Lupenvergrösserung fällt nur die Verfärbung auf der Oberfläche auf (tarnish). Wird die Deckfläche durch sanftes Reiben auf einer Hirschlederunterlage vom anhaftenden Belag befreit, so zeigt diese wieder einen Glanz, wenn auch bedeutend dunkler als die nicht geprüfte Amalgamprobe.

Die Vorteile der sorgfältigen Politur werden vor allem durch die quantitativen Resultate offenbar, liegen doch die Werte (mit einer Ausnahme) sogar weit unter der Korrosionsgrösse bei nur chemischer Beanspruchung.

IV. Bestimmung der Korrosionsgrössen von Proben, die unter Wasser gestopft wurden

Versuchsdaten: Dauer: 72 Stunden
OT : 1 Minute
UT : 4 Minuten
Versuchskörper nicht poliert.
Gleiche Versuchsanordnung wie II.

Resultate:

Fabrikat	Gewichtsverlust (g)	Korrosionsgrösse (mg/cm^2)
A	0,0060	4,3
B	0,0055	4,1
C	0,0041	3,0
D	0,0065	4,7
E	0,0052	4,0
F	0,0042	3,1
G	0,0041	3,0

Die Oberflächen der Versuchskörper sind dicht von Knötchen bedeckt. In den dazwischenliegenden Rissen lösen sich glimmerartige Schuppen.

Die Kinetik der Korrosion ergibt sich aus den resultierenden hohen Werten.

Der beschriebene Versuch soll das Korrosionsverhalten nachlässig gestopfter Amalgamfüllungen (Sekret- und Speichelzutritt) zeigen.

ANDERSON (1961) untersuchte das Verhalten zinkhaltiger Amalgame in feuchtem Milieu und stellte fest, dass

1. eine Spätexpansion auftritt, die sich über Monate erstrecken kann und mit einer Härteeinbusse bis zu 25% einhergeht.

2. die Korrosion viel rascher und tiefer verläuft. Die Oberflächen solcher Füllungen haben ein entsprechend typisches Aussehen, sie sind mit knotenartigen Erhebungen bedeckt (blisters).

Als Ursache werden Mikroelemente in der Füllung angegeben. Das eingeschlossene Wasser bildet den Elektrolyt zwischen Zink (Anode) und Silber (Kathode). An der Kathode wird Wasserstoff frei, der durch den Gasdruck die Vorwölbungen auf der Oberfläche verursacht.

Alle im MHA unter identischen Bedingungen verarbeiteten Amalgame zeigen diese Erscheinung. Das zinkfreie Fabrikat verhält sich in den Versuchen im MHA nicht resistenter (J.H. MOSTELLER 1957, H.F. OVERDIEK 1962).

5. DISKUSSION

Die Prüfung von Silberamalgamen auf Korrosionsresistenz ist durch die Entwicklung des MHA ermöglicht worden. Im Gegensatz zur Abhängigkeit der Korrosionsgrösse von Phosphat- und Silikatzementen von der Wasser-, resp. Säurelöslichkeit, ist diese bei Amalgamen, wie die Versuche im MHA zeigen, vor allem eine Funktion der galvanischen Einflüsse.

Die Frage bleibt offen, ob die experimentellen Bedingungen im MHA die Mundverhältnisse optimal nachzuahmen vermögen.

Die unter gleichen Fabrikaten bestehende Streuung weist auf noch unbekannte, die Korrosion beeinflussende Faktoren hin. In je drei Serien wurden zwei gleiche Muster unter gleichen Bedingungen geprüft. Nach Eliminierung des Extremwertes wurde jeweils das arithmetische Mittel bestimmt.

Die Unmöglichkeit, nachstehend aufgeführte Punkte bei der Untersuchung zu berücksichtigen, wurden als nachteilig empfunden.

Korrosion im Randbezirk:

C.H. FISCHER, L. MERTENSMEIER und K. MORDASS (1960) zeigten durch rein qualitative Untersuchungen, dass die Oberflächenkorrosion zuerst im Gebiet zwischen Kavitätenwand und Füllung auftritt. Nach einer Aufwölbung der Randzone sollen Bläschen auftreten, die die Füllung saumartig umfassen. Diese können sich, je nach Silbergehalt, unterschiedlich verhalten. 50% Silberamalgame zeigen ein plastisches Verhalten, während Legierungen mit einem Ag - Gehalt von über 67% schmalere, aber scharfkantig gebrochene Ränder zeigen.

Um diese Verhältnisse im Randgebiet und zugleich auch die Frage der zahnsteinähnlichen Ablagerungen im Korrosionsbezirk abzuklären (SPRETER VON KREUDENSTEIN 1958), wären nichtmetallische Kavitäten nötig, die jedoch keine Gewichtsveränderungen unter dem Einfluss der Korrosionsflüssigkeiten zeigen solten.

Berücksichtigung des Bone - fluid:

Verschiedene Autoren berichten über eine verstärkte Korrosion der dentinwärts gelegenen Anteile der Füllung. Eine Erklärung ist theoretisch möglich, denn es besteht immer eine Wechselwirkung zwischen Zahn, Füllung und Speichel (DOLDER 1961).

Galvanische Elemente können sich bei einer einzigen Füllung durch die Exposition entgegengesetzter Oberflächen gegenüber Lösungen mit verschiedenen chemischen Eigenschaften aufbauen.

Dentinliquor und Speichel unterscheiden sich sowohl in chemischer Zusammensetzung, als auch bezüglich Sauerstoffgehalt, Konzentration und pH.

Wird nun die Füllung durch Politur einer Oberfläche (Speichelmilieu) "veredelt", so kann sich möglicherweise, durch die Kombination von Füllungs- und Elektrolytenpolarität, der Korrosionswiderstand der unpolierten Fläche verringern.

Im MHA ist es nicht möglich diesen Vorgang und die aufgestellte Hypothese quantitativ zu überprüfen.

J. RUBINSTEIN (1963) glaubte, den oben erwähnten Befund damit experimentell bewiesen zu haben, dass er in einer Glasröhre die Grenzschicht zwischen Amalgam- und Gipsscheiben (Dentin) auf Verfärbung untersuchte. Gips ist aber ungeeignet als Dentinersatz durch seinen hohen Schwefelgehalt ($CaSO_4$), da sich gerade dieser als <u>das</u> Korrosionsmittel auszeichnet.

Durch mikroanalytische Bestimmung fanden SKINNER und PHILLIPS (1960) auf zerstörten Oberflächen von Amalgamfüllungen vor allem (Hg Ag) S oder Ag_2S. Bei den Versuchen im MHA über das korrosive Verhalten polierter Prüfkörper konnte die Gewebsflüssigkeit leider nicht nachgeahmt werden, doch fordern die signifikanten Resultate und in Anbetracht vermehrter Plaque - Bildung und Sekundärkaries bei rauhen Füllungsoberflächen und -rändern, dass der Politur eine grössere Aufmerksamkeit gebührt, als ihr allgemein zu Teil wird.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Weiterentwicklung der Methodik des Mundhöhlenautomaten (MHA). An Hand von Korrosionsbestimmungen von Silberamalgamen verschiedener Provenienz und unter Variierung der Versuchsbedingungen wird die Eignung des MHA zur Prüfung metallischer zahnärztlicher Werkstoffe erprobt. Vorversuche waren für die Bestimmung der Wasserabsorption der Prüfkörper und als Grundlagen für den Aufbau der für metallische Füllmaterialprüfung auf Korrosion notwendigen galvanischen Stationen erforderlich.

Die Reproduzierbarkeit der Methode erlaubte die vergleichende Prüfung von sieben Fabrikaten unter vier verschiedenen aktuellen Bedingungen:
1) Anwesenheit einer Metallfüllung im Gebiss, 2) verschiedene Füllungen, 3) Einfluss der Politur, 4) Korrosionsförderung durch Feuchtigkeit während der Zubereitung und dem Stopfvorgang.

Die quantitativen Ergebnisse der Korrosionsversuche werden nach der technischen Definition (mg/cm^2) tabellarisch festgehalten.

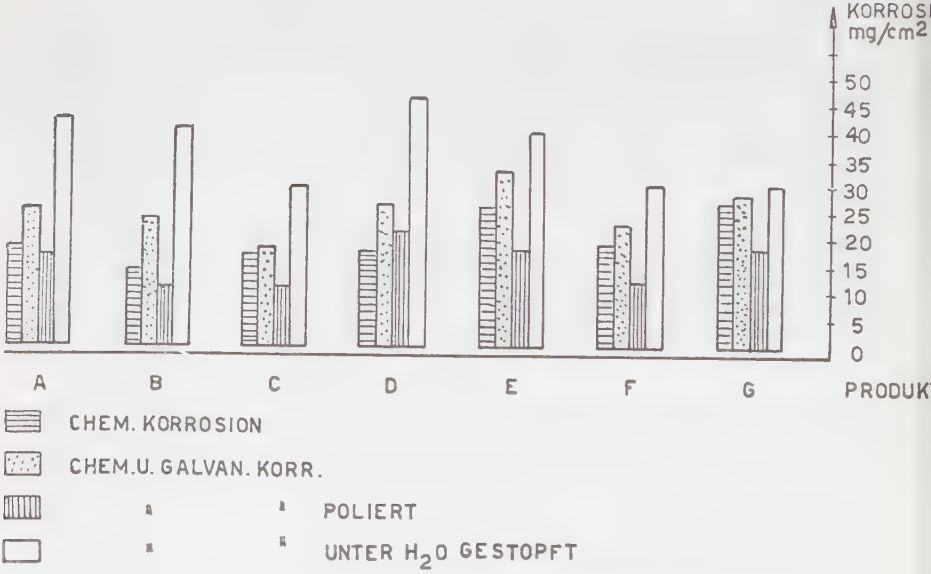


Fig. 3 : Graphische Darstellung der Korrosionswerte.

Die qualitativen Unterschiede der verschiedenen korrosiven Einflüsse zeigen die Oberflächen-Photographien im Anhang.

SUMMARY

This essay describes developments of the "automatic oral cavity apparatus" (MHA). The aptitude of the MHA for testing metallic dental material is examined by determining the corrosion degree of silver amalgams of various origines and by varying the test conditions. Preliminary tests were necessary in order to determine the water absorption of the material to be tested and also on the nature of the metallic fillings in the MHA' these latter called for special development of galvanic relays.

The reproducibility of this method allowed the comparative examination of seven materials under four different essential conditions:

1) a metal filling in a set of dentures

2) different fillings

3) influence of the polish

4) activation of the corrosion by humidity during preparation and filling.

The quantitatif results of the corrosion tests are noted on a table according to the technical definition (mg/cm^2).

The photographs of the surfaces in the appendix show the qualitatif differences of the various corrosive influences.

RESUME

Ce travail a été conçu dans le cadre d'un développement de l'application de "l'automate pour cavité buccale" (MHA). En déterminant les degrés de corrosion des amalgames d'argent de provenance différente et en variant les conditions d'essai, l'aptitude du MHA en tant qu'automate d'essai, pour matériaux dentaires métalliques a été étudié.

Des essais antérieurs ont été nécessaires pour déterminer l'absorption d'eau des corps d'essai, ainsi que pour mettre à l'épreuve les matériaux de remplissage métallique dans le MHA, ces derniers ayant exigé le développement spécial de relais galvaniques.

La capacité de reproduction de cette méthode a permis de faire, avec sept marques différentes, des essais de comparaison sous quatre conditions essentielles différentes.

1) une obturation métallique dans la dentition

2) différentes obturations

3) influence du poli

4) activation de la corrosion par humidité pendant la préparation et l'obturation même.

Les résultats quantitatifs des essais de corrosion sont notés sur un tableau selon la définition technique (mg/cm^2).

Les photographies des surfaces dans l'annexe montrent les différences qualitatives des différentes influences corrosives.

RIASSUNTO

Questa ricerca si occupa dello sviluppo della metodica del cavo orale riprodotto artificialmente (MHA).

Nella determinazione della corrosione di otturazioni di amalgama di diversa provenienza e sotto la variazione delle condizioni di ricerca viene provata la validità dell' MHA per l'esame dei materiali metallici usati in odontoiatria.

Prove preliminari erano neccessarie per la determinazione dell' assorbimento d'aqua e come base per la costruzione delle stazioni galvaniche indispensabili per l'esame dei materiali metallici di otturazione. La riproducibilità del metodo ha permesso l'esame comparato di 7 diverse qualità di amalgama, sotto 4 diverse attuali condizioni:

1) Presenza di una otturazione metallica nel cavo orale,

2) di diverse otturazioni,

3) influsso della politura,

4) accelerazione della corrosione dovuta all' umidità durante la preparazione e la compressione.

I risultati quantitativi delle prove di corrosione sono stati secondo la definitione tecnica raccolti in tabelle (mg/cm^2). Le fotografie delle superfici mostrano le differenze qualitative dei diversi influssi di corrosione.

7. LITERATURVERZEICHNIS

1. Anderson, J.N. : Applied dental materials. Blackwell scientific publications, Oxford. S. 299 (1961).

2. Bickel, E. : Die metallischen Werkstoffe des Maschinenbaues. Springer , Berlin. S. 199-219 (1953).

3. Chase, E.C. : Elektrizität und Amalgamfüllung. Korresp.blatt f. Zahnärzte 3, 23 (1873).

4. Dolder, E. : Zahnärztliche Werkstoffkunde im Handbuch der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde. V. Band, S. 835 (1955).

5. Dolder, E. : Das Silberamalgam und die Probleme der Materialprüfung. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 71, 153 (1961).

6. Eucken, A. : Grundriss der physikalischen Chemie. Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig. S. 270 (1922).

7. Felber, P. : Elektrische Ströme im Munde. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 48, 115 (1938).

8. Fischer, C.H. Mertensmeier, L.& Mordass, K. : Vergleichende klinische Untersuchungen von Amalgamfüllungen aus verschiedenen Silberlegierungen. Dtsch. Zahnärztl.Z. 15, 939 (1960).

9. Gerber, A. : Metallgeschmack im Munde. Zahnärztl. Rdsch. 33, 1348 (1939).

10. Glur, R. : Vergleichende Prüfung verschiedener Silikat- u. Steinzemente im Mundhöhlenautomaten. Med. Diss. Zürich (1962)

11. Grasser, H. : Experimentelle Untersuchungen über Potentialdifferenzen durch Metallegierungen, insbesondere durch noch nicht erhärtete Amalgame. Zahnärztl. Welt u. Reform 59, 463 (1958).

12. Hill, A. : Ueber einen merkwürdigen Fall von galvan. Wirkung, beobachtet beim Plombieren eines Zahnes. Der Zahnarzt. Heft 4 (1855).

13. Hochstrasser, A.O. : Anmischverfahren und Korrosionsresistenz von Silikatfüllungen. Med.Diss. Zürich (1961).

14. Knappwost, A. : Ueber die Zersetzung u. Zersetzungshemmung der Phosphatzemente im Bereich der Mundhöhle. Dtsch. Zahnärztl. Z. 5, 1022 (1950).

15. Mosteller, J.H. : Role of silveramalgam in a modern dental practice. J. Amer. dent. Ass. 55, 335 (1957).

16. Naef, R. : Die Kondensation von Silberamalgam mit dem Karlström-Vibrator. Med.Diss. Zürich (1962).

17. Nelson, R.J., Wolcott, R.B. and Paffenbarger, G.C. : Fluid exchange at the margin of dental restorations. J. Amer. dent. Ass. 44, 228 (1952).

18. Overdiek, H.F. : Fehlerhafte Amalgamfüllungen u. ihre Ursachen. Zahnärztl. Rdsch. 71, 333 (1962).

19. Reber, Th. : Allgemeine u. anorganische Chemie. Büchergilde Gutenberg, Zürich. (1950).

20. Rubinstein, J. : Korrosion der unpolierten u. polierten Amalgamfüllung. Schweiz. Mschr. 73, 647 (1963).

21. Schmitt, G. : Ueber das Gefüge v. Amalgamfüllungen verschiedener Zusammensetzung und Herstellung. Dtsch. Zahnärztl. Z. 15, 736 (1960).

22. Schoonover, J.C.& Souder, W. : Corrosion of dental alloys. J. Amer. dent. Ass. 28, 1270 (1941).

23. Schriever, William & Diamond, L.E. : Elektromotive forces and electric currents caused by metallic dental fillings. J. Dent. Res. 31, 205 (1952).

24. Skinner, E.W. and Philips, R.W. : The science of dental materials. 5 th edition. W.B. Saunders Comp., Philadelphia. S. 349 (1960).

25. Spreter von Kreudenstein : Randspaltverhältnisse bei Amalgam- u. Zementfüllungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 15, 941 (1960).

26. Stegemann, K. in Eichner, K. : Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe u. ihrer Verarbeitung. Hanser, Berlin. 233 (1960).

27. Wagner, E. : Beitrag zur Klärung des Korrosionsverhaltens der Silber-Zinn-Amalgame. Dtsch. Zahnärztl. Z. 17, 99 (1962).

28. Willi, O. : Zur Methodik des Mundhöhlenautomaten (MHA). Med. Diss. Zürich (1960).

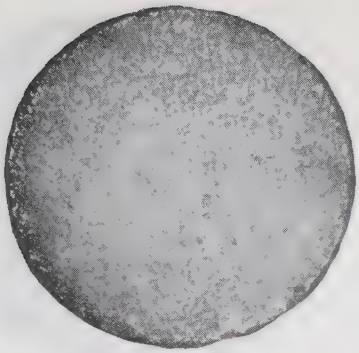


Abbildung 5 : Oberflächenphotographie des Amalgamzylinders (Vergrösserung 20-fach, unpoliert, 4 Wochen unter Wasser aufbewahrt). Versuchskörper nicht getestet.
Die rauhe Oberfläche zeigt konzentrische Kreise, die beim Abstreifen des Ueberschusses entstanden sind.

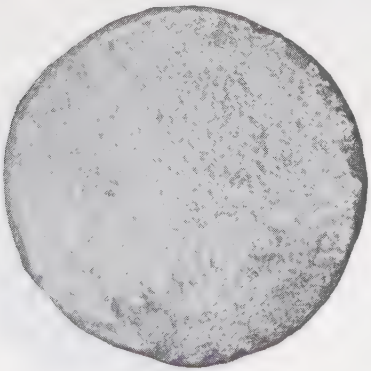


Abbildung 6 : Versuchskörper nach 72 Stunden Beanspruchung im MHA. Chemischer Korrosionsangriff.
Die Oberfläche ist deutlich strukturiert. Die hellen Stellen sind Depressionen mit geringerem Korrosionswiderstand.

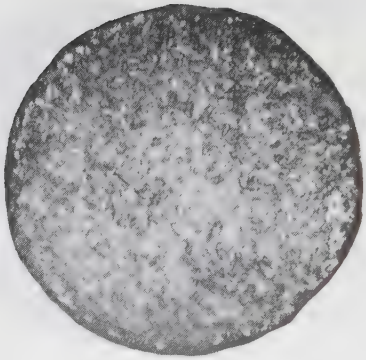


Abbildung 7 : Versuchskörper nach 72 Stunden Beanspruchung im MHA. Chemischer u. galvanischer Korrosionsangriff.
Der kombinierte Angriff bewirkt eine umfangreiche Auflösung. In den Vertiefungen lagern sich dunkle Sulfide ab.

Abbildung 8 : Versuchskörper nach 72 Stunden Beanspruchung im MHA. Chemisch-galvanischer Angriff auf polierte Oberfläche.
Die Oberfläche zeigt matten Seidenglanz. Streifenzeichnung und Poren waren schon vor dem Versuch erkennbar.

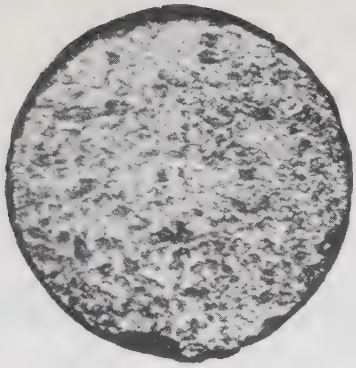


Abbildung 9 : Versuchskörper nach 72 Stunden Beanspruchung im MHA. Chemisch-galvanischer Korrosionsangriff auf unpolierte, unter Wasser gestopfte Prüfkörper. Zinkhaltiges Fabrikat (F).
Blisterbildung. Die Probe hat das Aussehen und die Farbe einer metallischen Schmelze.

Abbildung 10: Versuchsbedingung wie in Abbildung 9, Amalgam jedoch zinkfrei (E).
Blisterbildung wie Abb. 9. Der Korrosionsangriff scheint regelmässiger zu erfolgen. Die dunkle Deckschicht (Sulfide) erhöht die Resistenz nicht.

Mein aufrichtiger und herzlicher Dank gebührt

meinem verehrten Zürcher Lehrer

Herrn Prof. Dr. med.dent. E. Dolder

für die Ueberlassung des Themas und für die wertvolle und freundliche Unterstützung während meiner Arbeit,

der Oberassistentin der Abteilung für Kronen und Brücken

Fräulein Dr. Dubs

sie hat nicht nur Wesentliches zu meiner beruflichen Entwicklung beigetragen, sondern ist mir jederzeit auch persönlich beigestanden,

der Leiterin des Materialprüfungs - Laboratoriums

Frau Bruhin

für die stets sorgfältige Herstellung der Amalgamproben

besonders aber auch

Herrn Prof. Dr. Dr. E. Fröhlich
und
Herrn Dozent Dr. E. Körber

welche sich für die Aufnahme am Zahnärztlichen Institut der Eberhard-Karls - Universität Tübingen einsetzten.

CURRICULUM VITAE

Am 21. Juli 1931 wurde ich in Regensdorf / Zürich geboren, wo ich auch während 9 Jahren Primar- und Sekundarschule besuchte. Anschliessend trat ich in die Kantonale Oberrealschule in Zürich ein, die ich 1952 mit der Maturität Typus C abschloss.

Immatrikulation an der Universität Zürich (Philosophische Fakultät II) und Ausbildung zum Sekundarlehrer mathematisch-naturwissenschaftlicher Richtung. 1954 bestand ich in Bern die Ergänzungsprüfung in Latein. Im Sommer 1954 Verkehrsunfall mit fast zweijähriger Hospitalisierung und Rekonvaleszenz. Wiederaufnahme der Lehrtätigkeit und gleichzeitige Vorbereitung auf das erste Propädeutikum (1957 in Zürich). Zweites propädeutisches Examen für Zahnärzte 1959 in Zürich.

Nach fünf klinischen Semestern schloss ich im Frühjahr 1962 mein Studium mit der Fachprüfung für Zahnärzte ab. Seither bin ich ohne Unterbruch als Assistent am Zürcher Zahnärztlichen Institut tätig (Prof. Dr. E. Dolder und Prof. Dr. A. Gerber). Seit Frühjahr 1963 habe ich mich als Gasthörer an der Universität Tübingen eingeschrieben.